



Practitioner's Docket No. 542-012.008

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: NOMA et al.

Group No.:

Serial No.: 10/817,223

Filed: April 2, 2004

Examiner:

For: RESIN COMPOSITION AND LAMINATE

Commissioner for Patents

P.O. Box 1450


Alexandria, VA 22313-1450

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country : Japan
Application Number : 2003-101549
Filing Date : April 4, 2003

WARNING: "When a document that is required by statute to be certified must be filed, a copy, including a photocopy or facsimile transmission of the certification is not acceptable." 37 CFR 1.4(f) (emphasis added.)


SIGNATURE OF ATTORNEY

Reg. No.: 31,391

Francis J. Maguire

Type or print name of attorney

Tel. No.: (203) 261-1234

Ware, Fressola, Van Der Sluys &
Adolphson LLP
755 Main Street, P.O. Box 224
P.O. Address

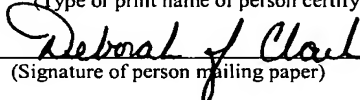
Customer No.: 004955

Monroe, Connecticut 06468

NOTE: The claim to priority need be in no special form and may be made by the attorney or agent if the foreign application is referred to in the oath or declaration as required by § 1.63.

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

Date: May 18, 2004

Deborah J. Clark
(Type or print name of person certifying)

(Signature of person mailing paper)

(Transmittal of Certified Copy [5-4])

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

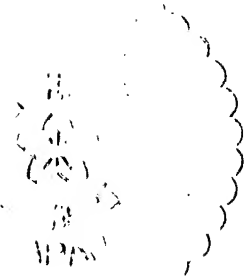
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 0 1 5 4 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J . P 2 0 0 3 - 1 0 1 5 4 9]

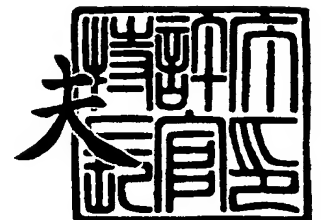
出 願 人 日 本 合 成 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):



2 0 0 4 年 4 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 1 8 2 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2003-021

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 29/04
B32B 27/28

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市室山 2 丁目 1 3 番 1 号 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内

【氏名】 野馬 信司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市室山 2 丁目 1 3 番 1 号 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内

【氏名】 可児 昭一

【特許出願人】

【識別番号】 000004101

【氏名又は名称】 日本合成化学工業株式会社

【代表者】 下坂 雅俊

【電話番号】 072-643-2207

【連絡先】 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内 知的財産グループ

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061012

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 含水率が 20～50 重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）および水膨潤性層状無機化合物（B）を下記（1）式の条件で押出機で熔融混合して得られたことを特徴とする樹脂組成物。

$$200 < R \times W < 8000 \quad \cdots (1)$$

〔ここで、R は（A）および（B）のいずれもが押出機内に導入された時点から押出されるまでの押出機内滞留時間（秒）、W は押出機の消費電力（kW）をそれぞれ示す。〕

【請求項 2】 水膨潤性層状無機化合物（B）のカチオン交換容量が $100 \text{ meq} / 100 \text{ g}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）および水膨潤性層状無機化合物（B）の含有割合（A/B）が固形分換算にて $99.5 / 0.5 \sim 50 / 50$ （重量比）であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下、EVOH と略記する）及び水膨潤性層状無機化合物からなる樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、耐ボイル性、耐衝撃性及び耐屈曲疲労性に優れた成形物に好適な EVOH 組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、EVOH は、透明性、帯電防止性、耐油性、耐溶剤性、ガスバリア性、保香性等に優れており、また、熔融成形可能な熱可塑性樹脂であり、食品包装等、種々の包装材料用途に用いられている。

そして、ガスバリア性の更なる改善を目指して、EVOH に無機物を配合す

ることが試みられている。

例えば、E V O H と正電荷有機化合物でイオン交換反応させた珪酸塩複合体（いわゆる有機変性クレー）を混合してバリア層に用いること（例えば、特許文献 1 参照。）や水の存在下に E V O H と水膨潤性フィロケイ酸塩を混合すること（例えば、特許文献 2 参照。）が提案されている。

【0 0 0 3】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 1 4 7 6 号公報

【特許文献 2】

特開平 5 - 3 9 3 9 2 号公報

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら、上記のような E V O H と無機物との組成物を用いたバリア性フィルムは、食品用の包装材としての用途が多く、かかる用途においては、ガスバリア性能を満足することは勿論であるが、9 0 ℃程度でのボイル殺菌に供されることがあり、このときに該包装材が白化しないこと（耐ボイル性）が要求され、また、包装材としての機械的物性（耐衝撃性や耐屈曲疲労性）も要求されるものである。

【0 0 0 5】

このような観点から特許文献 1 に開示のバリア層を見た場合、ガスバリア性の向上は見られるものの、該バリア層の機械物性（耐衝撃性や耐屈曲疲労性）については十分に考慮されておらず、さらに食品包装用途における耐ボイル性（9 0 ℃程度の熱水での白化防止）についても問題があることが判明した。

また、特許文献 2 に開示の E V O H と水膨潤性フィロケイ酸塩の組成物についても、ガスバリア性や透明性は良好であるものの、耐ボイル性や機械物性（耐衝撃性や耐屈曲疲労性）については改善の余地があり、耐ボイル性や機械物性（耐衝撃性や耐屈曲疲労性）に優れた E V O H 組成物が望まれるところである。

【0 0 0 6】

【問題点を解決するための手段】

そこで、本発明者等は上記の事情に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、含水率が20～50重量%のEVOH(A)および水膨潤性層状無機化合物(B)を下記(1)式の条件で押出機で熔融混合して得られた樹脂組成物が上記の目的に合致することを見出して本発明を完成するに至った。

$$200 < R \times W < 8000 \quad \cdots (1)$$

〔ここで、Rは(A)および(B)のいずれもが押出機内に導入された時点から押出されるまでの押出機内滞留時間(秒)、Wは押出機の消費電力(kW)をそれぞれ示す。〕

【0007】

なお、本発明で言うEVOHの含水率については、以下の方法により測定・算出されるものである。

〔含水率の測定方法〕

EVOHを電子天秤にて秤量(W1:単位g)後、150℃に維持された熱風オープン型乾燥器に入れ、5時間乾燥させてから、さらにデシケーター中で30分間放冷させた後の重量を同様に秤量(W2:単位g)して、以下の(2)式から算出する。

$$\text{含水率}(\%) = \{ (W1 - W2) / W1 \} \times 100 \quad \cdots (2)$$

【0008】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いる含水EVOH(A)としては、特に限定されないが、エチレン含有量は5～60モル%（さらには10～60モル%、特には20～55モル%、殊に25～50モル%）が好ましく、かかるエチレン含有量が5モル%未満では熔融成形時のロングラン加工性が低下し、逆に60モル%を越えるとガスバリア性が低下して好ましくない。

【0009】

また、酢酸ビニル成分のケン化度は90モル%以上（さらには95モル%以上、特には99モル%以上、殊に99.5モル%以上）が好ましく、かかるケン化度が90モル%未満ではガスバリア性や熔融成形時のロングラン加工性が低下し

て好ましくない。

【0010】

上記のEVOH(A)は、本発明の効果を阻害しない範囲(10モル%程度以下)で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合していてもよく、かかる単量体としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1~18のモノまたはジアルキルエステル類、アクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類、メタクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類、アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類、炭素数1~18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類、トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチル-(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。

また、本発明の趣旨を損なわない範囲で、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化等、後変性されても差し支えない。

【0011】

本発明で用いるEVOH(A)は、含水率が20~50重量%(さらには22.5~35重量%、特には25~30重量%)であることが必要で、かかる含水率が20重量%未満では熔融成形温度を水の沸点以上にする必要があり、水が

少しでもあると発泡や水蒸気の発生が見られ、逆にかかる含水率が50重量%を超えると熔融混合時にEVOHから多量の水が吹き出して安定な加工ができなくなって本発明の目的を達成することが困難となる。

【0012】

かかる含水率を調整する方法としては、特に制限されないが、EVOH中に水を均一に含有させる方法を採用することが好ましく、かかる方法としては、①EVOHのアルコール／水混合溶剤溶液を水中に投入し、EVOH粒子を析出させ、濾別後充分に水洗してアルコールを除去し水を含有させる方法、②加圧熱水中でEVOHを1～3時間程度処理する方法、③EVOHの製造時においてエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化後のペーストを水中に導入してストランド等の固形状に析出させて水を含有させる方法等が挙げられ、これらの中でも③の方法が好ましく用いられる。なお、EVOH粒子やペレットと水とを直接混合してもよいが、EVOH中に水が均一に含まれるように温度や攪拌等の混合条件に留意する必要がある。

【0013】

また、本発明に用いる水膨潤性層状無機化合物(B)としては、特に制限されることなく、スメクタイトやバーミキュライト等の粘土鉱物、さらには合成マイカ等が挙げられ、前者のスメクタイトの具体例としてはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンスイト等が挙げられる。これらは天然のものであっても、合成されたものでもよい。これらの中でも分散性や膨潤性の点からスメクタイト、特にその中でもモンモリロナイトが好ましい。又、Na型フッ素四ケイ素雲母、Na型テニオライト、Li型テニオライト、Na型ヘクトライト等の水膨潤性フッ素雲母系鉱物等も好ましく用いられる。また、層状無機化合物のアスペクト比は特に限定されないが、50以上（さらには100以上、特には200以上）であることが好ましい。

【0014】

さらに本発明においては、上記の水膨潤性層状無機化合物(B)のカチオン交換容量が100meq/100g以上（さらには100～130meq/100

g、特には $105 \sim 120 \text{ meq} / 100 \text{ g}$)であるとき、本発明の作用効果がより顕著に得られ好ましい。

【0015】

本発明の樹脂組成物は、上記の(A)及び(B)を含有してなるもので、かかる含有割合は特に限定されないが、その含有割合を固形分換算〔先に含水率の測定方法で記載したW2に相当する〕で、 $99.5 / 0.5 \sim 50 / 50$ （さらには $99 / 1 \sim 60 / 40$ 、特には $98 / 2 \sim 70 / 30$ ）（重量比）とすることにより好ましく、かかる含有割合が $99.5 / 0.5$ を越えると樹脂組成物のガスバリア性や耐熱水性が低下する傾向にあり、逆に $50 / 50$ 未満では樹脂組成物の機械物性や溶融成形性が低下する傾向にあり好ましくない。

【0016】

次に、上記の(A)及び(B)の具体的な溶融混合（混練）方法について説明する。

本発明において溶融混合するにあたっては、単軸或いは二軸押出機を用いることができ、特に溶融混練の安定性の点で二軸押出機が好適に用いられ、かかる二軸押出機を用いる方法について、さらに具体的に詳細に説明するがこれに限定されるものではない。

【0017】

本発明の樹脂組成物は溶融押出され、一旦ペレット状にした後、該ペレットを成形物に溶融成形するのであるが、かかるペレット化に用いられる二軸押出機としては、ダイ及びホッパー、必要に応じてベントを備えたものが用いられ、特に限定されないが、バレルの内径が 20 mm 以上（さらには $30 \sim 150 \text{ mm}$ ）のものが好ましく、かかる内径が 20 mm 未満では生産性に乏しいため好ましくない。また、スクリュウの L / D は $20 \sim 80$ （さらには $30 \sim 60$ ）が好ましく、かかる L / D が 20 未満では混合の能力が不足することがあり、逆に 80 を越えると樹脂組成物の押出機内での滞留時間を必要以上に長くする必要があり、その結果、樹脂組成物が熱劣化する恐れがあり好ましくない。

【0018】

上記の(A)及び(B)を二軸押出機に供給するにあたっては、特に制限はな

く、(A)と(B)を一括に該押出機のホッパーに投入したり、或いは(A)を押出機のホッパーから投入し、(B)を該押出機のバレルの一部から供給する(サイドフィード)方法等を挙げることができるが、いずれの方法でも特に差し支えない。

【0019】

かくして(A)及び(B)が二軸押出機に供されて熔融混合されるのであるが、このときの熔融混合の設定温度は、通常押出機内で温度勾配をつけることが好ましく、ホッパー下直後の温度設定ゾーンを50～80℃(さらには50～65℃、特に50～60℃)程度とし、それ以降のバレル部の温度設定をホッパー下直後のそれより15～50℃高めにし、ダイの設定温度をバレル部のそれより0～40℃低めに設定することが好ましい。

【0020】

上記の如く温度設定された二軸押出機内で上記の(A)及び(B)を熔融混合するのであるが、本発明においては、かかる熔融混合を下記(1)式の条件で行うことを最大の特徴とするものである。

$$200 < R \times W < 8000 \quad \cdots (1)$$

ここで、Rは(A)および(B)のいずれもが押出機内に導入された時点から押出されるまでの押出機内滞留時間(秒)である。

【0021】

上記の(1)式において、 $R \times W$ が200未満では(B)の分散不良を起こし、逆に8000を越えると十分なガスバリア性が得られず、また目的とする耐ポイル性が得られず本発明の目的を達成することが困難となる。なお、かかる(1)式のさらに好ましい範囲は、 $250 < R \times W < 7500$ で、特には $300 < R \times W < 7000$ である。

【0022】

また、かかる滞留時間の好ましい範囲としては、30～900秒(さらには45～750秒、特には60～600秒)で、かかる滞留時間が30秒未満では、十分な混合ができない場合があり、逆に900秒を越えると樹脂組成物の品質が低下する場合があつて好ましくない。また、Wは押出機の消費電力(kW)で、

かかる消費電力の好ましい範囲としては2～20kW（さらには3～18kW）で、かかる消費電力が2kW未満では（B）の分散が不十分となり、逆に20kWを越えると剪断発熱が大きくなって（A）の見かけ上の融点が上昇して固化しやすくなってベントアップやダイの閉塞を起こす恐れがあり好ましくない。なお、かかる消費電力は、押出機の操作盤の電力表示から読みとればよい。

【0023】

かかる熔融混合時に、樹脂組成物の熱劣化を防止するためにホッパー内やベント口周りを窒素シールしておくことも好ましい。

【0024】

上記で熔融混合された樹脂組成物は、出口にダイが設けられた押出機から押出される。ダイ孔の形状は、適度な形状・大きさ（円柱状の場合は径が1～10mm、長さ1～10mm、さらにはそれぞれ2～6mm）の樹脂組成物ペレットを得ることを考慮すれば、直径が1～7mm（さらには2～5mm）の円形が好ましく、その孔の数は3～100個（さらには10～50個）程度が生産上好ましい。さらには、押出機とダイ入り口の間にメッシュ状のスクリーンを1枚以上（特に2枚以上）設けることも異物除去と樹脂圧力安定化（押出の安定化）のため好ましく、さらに、押出し安定性を考慮すれば、同じくギヤポンプや熱交換器等を設けることも好ましい。

【0025】

かくして熔融混合され、ダイ（ストランドダイ）から押出されたストランドは、冷却・カッティングされ、その後乾燥処理をされて目的とする樹脂組成物（ペレット）が得られるのである。かかる乾燥処理としては、種々の乾燥方法を採用することが可能で、例えば、流動乾燥や静置乾燥を行うことができ、かかる流動乾燥としては、実質的に樹脂組成物（ペレット）が機械的にもしくは熱風により攪拌分散されながら行われる乾燥を意味し、該乾燥を行うための乾燥器としては、円筒・溝型攪拌乾燥器、円筒乾燥器、回転乾燥器、流動層乾燥器、振動流動層乾燥器、円錐回転型乾燥器等が挙げられ、また、静置乾燥としては、実質的に樹脂組成物（ペレット）が攪拌、分散などの動的な作用を与えられずに行われる乾燥を意味し、該乾燥を行うための乾燥器として、材料静置型としては回分式箱型

乾燥器が、材料移送型としてはバンド乾燥器、トンネル乾燥器、竪型サイロ乾燥器等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0026】

かかる乾燥処理により、樹脂組成物（ペレット）の含水率を0.1～3重量%（さらには0.1～1重量%、特には0.1～0.5重量%）にすることが好ましく、かかる含水率が0.1重量%未満では耐熱性が不良となり、逆に3重量%を越えると成形時に脱気不足となって発泡等の成形不良の原因となって好ましくない。その他の乾燥方法としては、樹脂組成物を押出機で熔融混合するときに、ベントから直接水分を除去することもできる。

【0027】

なお、本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を逸脱しない範囲において、後述するような熱可塑性樹脂や水溶性樹脂（ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリオキサゾリン、ポリアクリル酸、水溶性ポリアミド、水溶性ポリエステル等）、他のEVOH、可塑剤、熱安定化剤、紫外線吸収剤、酸素吸収剤、酸化防止剤、着色剤、充填剤、乾燥剤、帯電防止剤、消臭剤、界面活性剤、抗菌剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤等を配合することも可能である。また、ゲル化防止剤として、ハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪族カルボン酸の金属塩等を該分散液に添加することも可能である。

【0028】

かくして、耐ボイル性、耐衝撃性及び耐屈曲疲労性に優れた成形物の製造に適した本発明の樹脂組成物が得られるのであるが、かかる成形物としては、熔融成形等により、（再）ペレット、フィルム、シート、容器、繊維、棒、管等の各種の形状に成形され、また、これらの粉碎品（回収品を再使用する時など）やペレットを用いて再び熔融成形に供することもできる。熔融成形としては、押出成形法（T-ダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、熔融紡糸、異型押出等）、射出成形法が主として採用される。熔融成形温度は150～250℃の範囲から選ぶことが多い。

【0029】

さらに本発明の樹脂組成物は、該樹脂組成物からなる層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層を積層してなる積層体として用いることが好ましく、実用に適した積層体が得られる。該積層体を製造するに当たっては、本発明の樹脂組成物からなる層の片面又は両面に他の基材を積層すればよく、その積層方法としては、例えば該樹脂組成物からなるフィルムやシートに熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材に該樹脂組成物を溶融押出する方法、該樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、更には該樹脂組成物からなるフィルムやシートと他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法等が挙げられる。

【0030】

上記の熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、芳香族および脂肪族ポリケトン、脂肪族ポリアルコール等が挙げられ、好適にはポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂が用いられる。

【0031】

かかるポリオレフィン系樹脂としては、具体的に直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、アイオノマー、エチレン-プロピレン（ブロック又はランダム）共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン（炭素数4～20の α -オレフィン）共重合体、ポリブテン、ポリペンテン、ポリメチルペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものやこれらのブレンド物などの広義のポリオレフィン系樹脂を挙げるこ

ができ、なかでも、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、超低密度ポリエチレン (VLDPE)、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、アイオノマーが好適に用いられる。

【0032】

かかるポリアミド系樹脂としては、具体的に、ポリカプラミド (ナイロン6)、ポリ- ω -アミノヘプタン酸 (ナイロン7)、ポリ- ω -アミノノナン酸 (ナイロン9)、ポリウンデカンアミド (ナイロン11)、ポリラウリルラクタム (ナイロン12)、ポリエチレンジアミンアジパミド (ナイロン26)、ポリテトラメチレンアジパミド (ナイロン46)、ポリヘキサメチレンアジパミド (ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド (ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド (ナイロン612)、ポリオクタメチレンアジパミド (ナイロン86)、ポリデカメチレンアジパミド (ナイロン108)、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体 (ナイロン6/12)、カプロラクタム/ ω -アミノノナン酸共重合体 (ナイロン6/9)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体 (ナイロン6/66)、ラウリルラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体 (ナイロン12/66)、エチレンジアミンアジパミド/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体 (ナイロン26/66)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体 (ナイロン66/610)、エチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体 (ナイロン6/66/610)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド/テレフタルアミド共重合体あるいはこれらのポリアミド系樹脂をメチレンベンジルアミン、メタキシレンジアミン等の芳香族アミンで変性したものやメタキシリレンジアンモニウムアジペート等が挙げられ、本発明においては、これらの1種または2種以上のブレンド物を用いることができる。

【0033】

また、ポリアミド系樹脂の分子末端のカルボキシル基および/またはアミノ基

が、アルキルモノカルボン酸、アルキルジカルボン酸、アルキルモノアミン、アルキルジアミン等で調整（変性）されたものを用いることもできる。

【0034】

かかるポリエステル系樹脂としては、具体的に、芳香族ジカルボン酸またはこれらのアルキルエステルとグリコールを主成分とする縮合重合体が挙げられ、代表的にはエチレンテレフタレートの主たる繰り返し単位とするものが好ましい。さらに、加工性、強度等を大幅に損なわない範囲で共重合成分を含有させることも可能で、そのような共重合成分として、酸成分としては、イソフタル酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、コハク酸等の脂肪族ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体、シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等の脂環族ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸およびこれらのエステル形成性誘導体の他、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができる。

【0035】

また、グリコール成分としては、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールの他、グリセリン、1,3-プロパンジオール、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。

【0036】

エチレンテレフタレート単位の含有量は、75～100モル%、好ましくは85～100モル%程度である。また、好ましい固有粘度（フェノールとテトラクロルエタンの50重量%/50重量%の混合溶剤中、温度30℃にて測定）は、0.5～1.3dl/g（更には0.65～1.2dl/g）である。

【0037】

その他のポリエステル系樹脂として、エチレンテレナフタレートの主たる繰り返し単位とするものが挙げられる。上記と同様の共重合成分を含有させることも可能であり、エチレンテレナフタレートの含有量は、75～100モル%、好ましくは85～98モル%程度である。また、好ましい固有粘度は0.4～1.2 dl/g（さらには0.55～1.0 dl/g）である。

【0038】

また、上記エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂とエチレンテレナフタレート系樹脂をブレンドして使用することも、ガスバリア性や紫外線遮断性、熔融成形性が向上する点で好ましく、その場合のブレンド比率は、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂が5～90重量%、さらには15～85重量%であり、エチレンテレナフタレート系ポリエステル樹脂が95～10重量%、さらには85～15重量%である。

さらに、諸特性を大幅に損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂や添加剤を配合することも可能で、熱可塑性樹脂としては、MXD-6ナイロン、ポリカーボネート、ポリアリレート、液晶ポリマー等が挙げられる。

【0039】

また、上記の樹脂組成物から一旦フィルムやシート等の成形物を得、これに他の基材を押出コートしたり、他の基材のフィルム、シート等を接着剤を用いてラミネートすることもある。上記の基材としては、熱可塑性樹脂を含め任意の基材（紙、金属箔、無延伸、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシート及びその無機物蒸着体、織布、不織布、金属綿状、木質等）を使用することが可能である。

【0040】

また、上記の方法以外にも、溶液コーティング法により積層体を作製することも可能で、例えば、該樹脂組成物の水-アルコール（或いは溶剤）含有溶液をマイヤーバー、グラビア及びリバースロール方式等のローラーコーティング法、スプレーコーティング法、ディップコーティング法等の公知の方法で熱可塑性樹脂等の任意の基材にコーティングすればよい。その後、公知の方法で乾燥すればよ

く、一例を挙げれば乾燥温度が40～180℃、好ましくは60～140℃程度で5秒～5分程度加熱すればよい。かかる乾燥において塗膜中の揮発分（水、アルコール或いは溶剤）が除去されるのであるが、通常揮発分が2重量%以下となるまで行えばよい。樹脂組成物層と熱可塑性樹脂フィルム基材の接着強度を向上させるために通常のアンカーコート剤（ポリウレタン系、ポリエステル系等）を予めフィルム上にコートしてもよい。

【0041】

上記の種々の方法で得られる積層体の層構成としては、本発明の樹脂組成物からなる層をa（a₁、a₂、・・・）、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をb（b₁、b₂、・・・）とすると、フィルム、シート、ボトル状であれば、a/bの二層構造のみならず、b/a/b、a/b/a、a₁/a₂/b、a/b₁/b₂、b₂/b₁/a/b₁/b₂、b₁/b₂/a/b₃/b₄、a₁/b₁/a₂/b₂等任意の組み合わせが可能で、特にb/a/bまたはb₂/b₁/a/b₁/b₂の層構成が好ましい。また、フィラメント状ではa、bがバイメタル型、芯（a）－鞘（b）型、芯（b）－鞘（a）型、或いは偏心芯鞘型等任意の組み合わせが可能である。

【0042】

なお、上記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂層を設けることができ、かかる接着性樹脂としては、種々のものを使用することができ、bの樹脂の種類によって異なり一概に言えないが、不飽和カルボン酸又はその無水物をオレフィン系重合体（上述のポリオレフィン系樹脂）に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体を挙げることができ、具体的には、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン－プロピレン（ブロック又はランダム）共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン－エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン－酢酸ビニル共重合体等から選ばれた1種または2種以上の混合物が好適なものとして挙げられる。このときの、オレフィン系重合体に含有される不飽和カルボン酸又はその無水物の量は、0.001～3重量%

が好ましく、更に好ましくは 0.01～1 重量%、特に好ましくは 0.03～0.5 重量%である。該変性物中の変性量が少ないと、接着性が不十分となることがあり、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなることがあり好ましくない。またこれらの接着性樹脂には、該樹脂組成物や他の EVOH、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、更には b 層の樹脂等をブレンドすることも可能である。特に、接着性樹脂の母体のポリオレフィン系樹脂と異なるポリオレフィン系樹脂をブレンドすることにより、接着性が向上することがあり有用である。

【0043】

積層体の各層の厚みは、層構成、b の種類、用途や容器形態、要求される物性などにより一概に言えないが、通常は、a 層は 5～500 μm （更には 10～200 μm ）、b 層は 5～5000 μm （更には 30～1000 μm ）、接着性樹脂層は 5～400 μm （更には 10～150 μm ）程度の範囲から選択される。a 層が 5 μm 未満ではガスバリア性が不足し、またその厚み制御が不安定となり、逆に 500 μm を越えると延伸性などの二次加工性が劣り、かつ経済的でなく好ましくなく、また b 層が 5 μm 未満では剛性が不足し、逆に 5000 μm を越えると柔軟性が劣り、かつ重量が大きくなり好ましくなく、接着性樹脂層が 5 μm 未満では層間接着性が不足し、またその厚み制御が不安定となり、逆に 400 μm を越えると重量が大きくなり、かつ経済的でなく好ましくない。

【0044】

また、上記の積層体の各層には、成形加工性や諸物性の向上のために、前述の各種添加剤や改質剤、充填材、他樹脂等を本発明の効果を阻害しない範囲で添加することもできる。

【0045】

上記の積層体は、そのまま各種形状のものに使用されるが、さらに該積層体の物性を改善するためには延伸処理を施すことも好ましく、かかる延伸については、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、できるだけ高倍率の延伸を行ったほうが物性的に良好で、延伸時にピンホールやクラック、延伸ムラ、デラミ等の生じない延伸フィルムや延伸シート、延伸容器、延伸ボトル等の成形物が得ら

れる。

【0046】

延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法等の他、深絞り成形、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも採用できる。二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。延伸温度は60～170℃、好ましくは80～160℃程度の範囲から選ばれる。

【0047】

延伸が終了した後、次いで熱固定を行うことも好ましい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、上記延伸フィルムを緊張状態を保ちながら80～170℃、好ましくは100～160℃で2～600秒間程度熱処理を行う。

例えば、多層シートや多層フィルムからカップやトレイ状の多層容器を得る場合は、絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等が挙げられる。

【0048】

さらに多層パリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器を得る場合はブロー成形法が採用され、具体的には押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、パリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平パリソン式等）、コールドパリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドパリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）などが挙げられる。

また、多層容器を製造するときには、共射出成形機等を用いて、直接多層容器を得ることもできる。

【0049】

かくして得られた積層体の形状としては任意のものであってよく、フィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等が例示される。又、得られる積層体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は熔融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱

加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

【0050】

上記の如く得られたカップ、トレイ、チューブ、ボトル等からなる容器や延伸フィルムからなる袋や蓋材は一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、ジュース、炭酸飲料、ビール、ワイン等の飲料、化粧品、医薬品、洗剤、香粧品、工業薬品、農薬、燃料などの各種の容器として有用であるが、特に液状食品（飲料品を含む）等の容器に有用である。また、ボイル処理やレトルト処理用の包装体にも好適に利用することができる。

【0051】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

なお、実施例中「部」、「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準を示す。

【0052】

実施例 1

含水率 28% の EVOH [エチレン含有量 29 モル%、ケン化度 99.8 モル%] 132 部を二軸押出機 (L/D=42、内径 30 mm ϕ) のホッパーに投入し、温度 80℃ にて EVOH を熔融状態にした後、天然モンモリロナイト [カチオン交換容量 109 meq/100 g、クニミネ工業社製『クニピア F』] 5 部をサイドフィーダーから連続的に投入し、ホッパー下直後の温度を 70℃ に、それ以降のバレル部を 90℃ に、ダイ温度を 85℃ に設定して、樹脂組成物の押出機内滞留時間 (R) を 80 秒、押出機のモーター消費電力 (W) を 10 kW に調整して、熔融混合を実施した。このときの R×W は 800 となり、上述の (1) 式を満足するものであった。

ついで、押出されたストランドをカットして本発明の樹脂組成物のペレット (長さ 3 mm、直径 2.5 mm) を得た。

該ペレットを 60℃ で真空乾燥を行って含水率を 0.2% に調整して、以下の評価を行った。

【0053】

なお、上記の含水率28%のEVOH(A)としては、EVOHを水-メタノール混合溶媒〔水/メタノール=50/50(重量比)〕に溶解した40%のペーストを冷水中に導入し、固形状に析出させ、ペレット状に切断した後、イオン交換水で十分に洗浄して、乾燥機にて含水率28%まで乾燥して得られたものを使用した。

【0054】

(耐ボイル性: 外観)

上記の樹脂組成物ペレットを単軸押出機に供給し、T-ダイキャスト法にて、押出機設定温度220℃の条件下で製膜を行い、厚さ30 μ mのフィルムを得て、得られたフィルムを90℃の熱水に30分間浸した(ボイル処理)後のフィルム状態を目視観察して以下のように評価した。

○・・・溶解や白化現象はなし

×・・・溶解した

【0055】

(耐衝撃性: フィルムインパクト)

上記で得られたフィルムについて、フィルムインパクトテスター(理学工業株式会社製)を用いて、23℃、50%RHの環境下で衝撃強度(kg \cdot cm)を測定した。

【0056】

(耐屈曲疲労性)

上記で得られたフィルム(A4サイズに裁断)について、ゲルボフレックステスター(理学工業株式会社製)を用いて、23℃、50%RHの環境下で屈曲回数100回で試験して、発生するピンホール数を調べた。

【0057】

実施例2

実施例1において、天然モンモリロナイトの添加量を10部に変更し、かつ滞留時間(R)を80秒とし、さらにモーター消費電力(W)を12kWに変更した以外は同様に行い、実施例1と同様の評価を行った。なお、このときのR \times

Wは960となり、上述の(1)式を満足するものであった。

【0058】

実施例3

実施例1において、天然モンモリロナイトの添加量を3部に変更し、かつ滞留時間(R)を70秒とし、さらにモーター消費電力(W)を9kWに変更した以外は同様に行い、実施例1と同様の評価を行った。なお、このときの $R \times W$ は630となり、上述の(1)式を満足するものであった。

【0059】

実施例4

実施例1において、天然モンモリロナイトの添加量を20部に変更し、かつ滞留時間(R)を60秒とし、さらにモーター消費電力(W)を18kWに変更した以外は同様に行い、実施例1と同様の評価を行った。なお、このときの $R \times W$ は1080となり、上述の(1)式を満足するものであった。

【0060】

実施例5

実施例1において、天然モンモリロナイトとして、クニミネ工業社製『クニピアP』〔カチオン交換容量107meq/100g〕を15部用いた以外は同様に行い、実施例1と同様の評価を行った。

【0061】

実施例6

実施例1において、EVOH(A)として、含水率33%でエチレン含有量32モル%、ケン化度99.7モル%のEVOHを用いた以外は同様に行い、実施例1と同様の評価を行った。

【0062】

実施例7

実施例1において、滞留時間(R)を120秒とし、さらにモーター消費電力(W)を13kWに変更した以外は同様に行い、実施例1と同様の評価を行った。なお、このときの $R \times W$ は1560となり、上述の(1)式を満足するものであった。

【0063】

比較例 1

実施例 1 において、EVOHの含水率を10%に変更した以外は同様に行い、実施例 1 と同様の評価を行った。

【0064】

比較例 2

実施例 1 において、EVOHの含水率を60%に変更した以外は同様に行い、実施例 1 と同様の評価を行った。

【0065】

比較例 3

実施例 1 において、滞留時間 (R) を50秒とし、さらにモーター消費電力 (W) を3kWに変更した以外は同様に行い、実施例 1 と同様の評価を行った。なお、このときの $R \times W$ は150となり、上述の(1)式を逸脱するものであった。

【0066】

比較例 4

実施例 1 において、滞留時間 (R) を360秒とし、さらにモーター消費電力 (W) を25kWに変更した以外は同様に行い、実施例 1 と同様の評価を行った。なお、このときの $R \times W$ は9000となり、上述の(1)式を逸脱するものであった。

【0067】

実施例及び比較例の評価結果を表1に示す。

【0068】

〔表1〕

耐ボイル性		耐衝撃性	耐屈曲疲労性
		(kg・cm)	(個)
実施例 1	○	7	60
〃 2	○	5	90
〃 3	○	8	30

〃 4	○	5	130
〃 5	○	5	120
〃 6	○	8	85
〃 7	○	7	75
比較例 1	×	1	205
〃 2	×	1	250
〃 3	×	2	195
〃 4	×	2	220

【0069】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物は、含水率20～50重量%のEVOHと水膨潤性層状無機化合物を特定の条件で熔融混合して得られたものであるため、かかる樹脂組成物から得られたフィルムは、耐ボイル性、耐衝撃性及び耐屈曲疲労性に優れており、かかる樹脂組成物から得られるフィルム、シート或いは容器は、一般食品、レトルト食品、医薬品、工業薬品、農薬等各種の包装材料として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐ボイル性、耐衝撃性及び耐屈曲疲労性に優れたフィルム等を得るのに有用な樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 含水率が 2 0 ～ 5 0 重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）および水膨潤性層状無機化合物（B）を下記（1）式の条件で押出機で熔融混合してなる。

$$200 < R \times W < 8000 \quad \dots (1)$$

〔ここで、Rは（A）および（B）のいずれもが押出機内に導入された時点から押出されるまでの押出機内滞留時間（秒）、Wは押出機の消費電力（kW）をそれぞれ示す。〕

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 0 1 5 4 9
受付番号	5 0 3 0 0 5 6 5 6 4 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 4 月 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 4月 4日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 0 1 5 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 1 0 1]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 4 月 2 1 日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市北区大淀中一丁目 1 番 8 8 号 梅田スカイビル
タワーイースト

氏 名 日本合成化学工業株式会社